

(19) 日本国特許庁 (J P)

(12) 公開特許公報 (A)

(11) 特許出願公開番号

特開2000-26562

(P2000-26562A)

(43) 公開日 平成12年1月25日 (2000.1.25)

(51) Int.Cl. ⁷	識別記号	F I	テーマコード (参考)
C 0 8 F 299/06		C 0 8 F 299/06	4 J 0 2 7
290/06		290/06	4 J 1 0 0
// C 0 8 F 20/36		20/36	

審査請求 未請求 請求項の数 3 O L (全 9 頁)

(21) 出願番号 特願平10-191789

(22) 出願日 平成10年7月7日 (1998.7.7)

(71) 出願人 000004178

ジェイエスアール株式会社

東京都中央区築地2丁目11番24号

(71) 出願人 592222639

デー エス エム エヌ. ヴェー.

DSM N. V.

オランダ 6411 テーイー ヘルレン

ヘット オーバーレーン 1

(72) 発明者 高瀬 英明

東京都中央区築地二丁目11番24号 ジェイ

エスアール株式会社内

(74) 代理人 100068700

弁理士 有賀 三幸 (外4名)

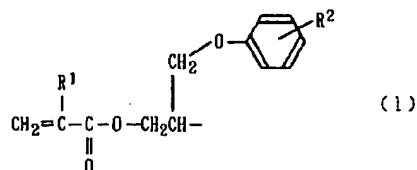
最終頁に続く

(54) 【発明の名称】 液状硬化性樹脂組成物

(57) 【要約】

【解決手段】 (A) 融点が0℃以上であるポリオール、(B) ポリイソシアネートおよび(C) 水酸基含有(メタ)アクリレートを反応させて成り、下記式(1)で表される分子末端を有するウレタン(メタ)アクリレート

【化1】



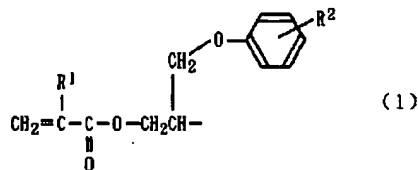
(R¹ は水素原子またはメチル基を示し、R² は水素原子または炭素数1以上の有機基を示す。)を含有する液状硬化性樹脂組成物。

【効果】 従来の液状硬化性樹脂組成物を重合して得られる硬化物の機械的特性を損ねることなく、液状保存安定性に著しく優れる。

【特許請求の範囲】

【請求項1】 (A) 融点が0℃以上であるポリオール、(B) ポリイソシアネートおよび(C) 水酸基含有(メタ) アクリレートとを反応させて成り、下記式(1)で表される分子末端を有するウレタン(メタ) アクリレート

【化1】



(式中、R¹ は水素原子またはメチル基を示し、R² は水素原子または炭素数1以上の有機基を示す。)を含有することを特徴とする液状硬化性樹脂組成物。

【請求項2】 成分(A)が、分子中にアルキレンオキシド構造を有するポリオールである請求項1記載の液状硬化性樹脂組成物。

【請求項3】 請求項1または2記載の液状硬化性樹脂組成物を重合させて得られる硬化物。

【発明の詳細な説明】

【0001】

【発明の属する技術分野】本発明は、従来の液状硬化性樹脂組成物を重合して得られる硬化物の機械的特性を損ねることなく、液状保存安定性に著しく優れた液状硬化性樹脂組成物に関する。

【0002】

【従来の技術】光ファイバの製造においては、ガラスファイバを熱溶融紡糸した直後に、保護補強を目的として樹脂被覆が施される。この樹脂被覆としては、一般的にガラスファイバの表面にまず柔軟な第一次の被覆層を設け、その外側により剛性の高い第二次の被覆層を設ける二層被覆構造が知られている。また、これら樹脂被覆の施された光ファイバを実用に供するため、平面上に数本、例えば4本または8本並べ、結束材料で固めて断面が長方形のテープ構造にした、いわゆる光ファイバテープ芯線を作ることが知られている。そして、上記第一次の被覆層を形成するための樹脂組成物をソフト材、第二次の被覆層を形成するための樹脂組成物をハード材、光ファイバ素線を束ねてテープ芯線を作るための結束材料をテープ材と称している。また、テープ芯線をさらに結束させて、多芯テープ化する構造も知られており、このための結束材料をバンドリング材と称している。

【0003】このような光ファイバ用被覆材料として用いられている硬化性樹脂組成物には、常温で液状であって塗布性に優れた低い粘度を示すこと；液状物は保存安定性が良好で組成分布を生じないこと；硬化が速く生産性が良好であること；硬化後は十分な強度、柔軟性を有すること；広い範囲の温度変化に伴う物性変化が少ない

こと；耐熱性、耐加水分解性に優れていること；経時的物性変化が少なく、長期信頼性に優れていること；酸、アルカリ等の薬品に対する耐性に優れていること；吸湿、吸水性が低いこと；耐光性に優れていること；耐油性に優れていること；光ファイバに悪影響を及ぼす水素ガスの発生量が少ないこと等の特性が要求されている。

【0004】光ファイバ用被覆材のための樹脂組成物は、長期間の保存後も液状であることが必要である。結晶化等の凝集により樹脂組成物が部分的、あるいは全体として固化すると、塗布性や光ファイバ特性に問題が生じないよう、加温することが必要となり、取り扱い性に問題が生ずる。

【0005】

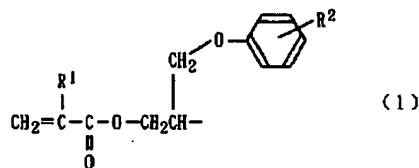
【発明が解決しようとする課題】本発明の目的は、常温で長期間保存しても固化することなく液状保存安定性に優れた液状硬化性樹脂組成物を提供することにある。

【0006】

【課題を解決するための手段】本発明は、(A) 融点が0℃以上であるポリオール、(B) ポリイソシアネートおよび(C) 水酸基含有(メタ) アクリレートとを反応させて成り、下記式(1)で表される分子末端を有するウレタン(メタ) アクリレート

【0007】

【化2】



【0008】(式中、R¹ は水素原子またはメチル基を示し、R² は水素原子または炭素数1以上の有機基を示す。)を含有することを特徴とする液状硬化性樹脂組成物を提供するものである。

【0009】

【発明の実施の形態】以下、本発明について詳細に説明する。本発明で用いるウレタン(メタ) アクリレートは、(A) 融点が0℃以上であるポリオール、(B) ポリイソシアネートおよび(C) 水酸基含有(メタ) アクリレートとを反応させて得られるものである。このウレタン(メタ) アクリレートを製造するための反応としては、例えばポリオール、ポリイソシアネートおよび水酸基含有(メタ) アクリレートを一括に仕込んで反応させる方法；ポリオールおよびポリイソシアネートを反応させ、次いで水酸基含有(メタ) アクリレートを反応させる方法；ポリイソシアネートおよび水酸基含有(メタ) アクリレートを反応させ、次いでポリオールを反応させる方法；ポリイソシアネートおよび水酸基含有(メタ) アクリレートを反応させ、次いでポリオールを反応させ、最後にまた水酸基含有(メタ) アクリレートを反応

させる方法が挙げられる。

【0010】ここで(A)成分の融点が0℃以上であるポリオールとしては、例えばポリエーテルポリオール、ポリエステルポリオール、ポリカーボネートポリオール、ポリカプロラクトンポリオール、その他のポリオール等が用いられる。これらのポリオールは、2種以上を併用することもできる。これらのポリオールにおける構造単位の結合様式は特に限定されず、ランダム結合、ブロック結合、グラフト結合のいずれであってもよい。

【0011】融点が0℃以上のポリエーテルポリオールとしては、例えばポリエチレングリコール、ポリプロピレングリコール、ポリテトラメチレングリコール、ポリヘキサメチレングリコール、ポリヘプタメチレングリコール、ポリデカメチレングリコールあるいは2種以上のイオン重合性環状化合物を開環共重合させて得られるポリエーテルジオール等が挙げられる。上記イオン重合性環状化合物としては、例えばエチレンオキシド、イソブテンオキシド、テトラヒドロフラン、2-メチルテトラヒドロフラン、3-メチルテトラヒドロフラン、ジオキサン、トリオキサン、テトラオキサン、シクロヘキセンオキシド、スチレンオキシド、エピクロロヒドリン、イソブレンモノオキシド、ビニルオキシセタン、ビニルテトラヒドロフラン、ビニルシクロヘキセンオキシド、フェニルグリシジルエーテル、ブチルグリシジルエーテル、安息香酸グリシジルエステル等の環状エーテル類が挙げられる。上記2種以上のイオン重合性環状化合物の具体的な組み合わせとしては、例えばテトラヒドロフランと2-メチルテトラヒドロフラン、テトラヒドロフランと3-メチルテトラヒドロフラン、テトラヒドロフランとエチレンオキシドの如き二元共重合体あるいはテトラヒドロフランと2-メチルテトラヒドロフランとエチレンオキシド、テトラヒドロフランとブテン-1-オキシドとエチレンオキシドの如き三元共重合体等を挙げることができる。これらのイオン重合性環状化合物の開環共重合体はランダムに結合していてもよいし、ブロック状の結合をしていてもよい。

【0012】上記ポリエーテルポリオールのうち市販品としては、例えばPTMG1000、PTMG2000(以上、三菱化学(株)製)、PEG#1000(以上、日本油脂(株)製)、PTG650(SN)、PTG1000(SN)、PTG2000(SN)、PTG3000、PTGL1000、PTGL2000(以上、保土谷化学工業(株)製)、PEG400、PEG600、PEG1000、PEG1500、PEG2000、PEG4000、PEG6000(以上、第一工業製薬(株)製)等が挙げられる。

【0013】融点が0℃以上のポリエステルポリオールとしては、多価アルコールと多塩基酸とを反応させて得られるポリエステルジオール等が挙げられる。多価アルコールとしては、例えばエチレングリコール、ポリエチ

レングリコール、テトラメチレングリコール、ポリテトラメチレングリコール、1,6-ヘキサジオール、3-メチル-1,5-ペンタジオール、1,9-ノナンジオール、2-メチル-1,8-オクタジオール等が挙げられる。多塩基酸としては、例えばフタル酸、イソフタル酸、テレフタル酸、マレイン酸、フマル酸、アジピン酸、セバシン酸等が挙げられる。

【0014】上記ポリエステルポリオールのうち市販品としては、例えばMPD/IPA500、MPD/IPA1000、MPD/IPA2000、MPD/TPA500、MPD/TPA1000、MPD/TPA2000、クラボルA-1010、A-2010、PNA-2000、PNOA-1010、PNOA-2010(以上、(株)クラレ製)等が挙げられる。

【0015】また、融点が0℃以上のポリカーボネートポリオールとしては、例えばポリテトラヒドロフランのポリカーボネート、ポリ(ヘキサジオールカーボネート)、ポリ(ノナンジオールカーボネート)、ポリ(3-メチル-1,5-ペンタメチレンカーボネート)等が挙げられる。

【0016】上記ポリカーボネートポリオールのうち市販品としては、例えばDN-980、DN-981(以上、日本ポリウレタン(株)製)、PNOC-2000、PNOC-1000(以上、(株)クラレ製)、ブラクセルCD220、CD210、CD208、CD205(以上、ダイセル化学工業(株)製)、PC-THF-CD(BASF製)等が挙げられる。

【0017】さらに融点が0℃以上のポリカプロラクトンポリオールとしては、例えばε-カプロラクトンとジオールとを反応させて得られるポリカプロラクトンジオール等が挙げられる。上記ジオールとしては、例えばエチレングリコール、ポリエチレングリコール、プロピレングリコール、ポリプロピレングリコール、テトラメチレングリコール、ポリテトラメチレングリコール、1,2-ポリブチレングリコール、1,6-ヘキサジオール、ネオペンチルグリコール、1,4-シクロヘキサジメタノール、1,4-ブタンジオール等が挙げられる。

【0018】上記ポリカプロラクトンポリオールのうち市販品としては、例えばブラクセル240、230、230ST、220、220ST、220NP1、212、210、220N、210N、L230AL、L220AL、L220PL、L220PM、L212AL(以上、ダイセル化学工業(株)製)等が挙げられる。

【0019】(A)成分としてのその他のポリオールとしては、例えばエチレングリコール、1,4-ブタンジオール、1,5-ペンタジオール、1,6-ヘキサジオール、ポリオキシエチレンビスフェノールAエーテル、ポリオキシプロピレンビスフェノールAエーテル、ポリオキシエチレンビスフェノールFエーテル、ポリオ

キシプロピレンビスフェノールFエーテル等が挙げられる。

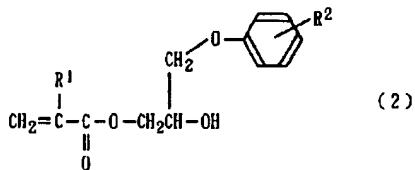
【0020】融点が0℃以上のポリオールとしては、分子中にアルキレンオキシド構造を有するポリオールが好ましく、特にポリエーテルポリオールが好ましい。具体的には、ポリテトラメチレングリコールを含有するポリオールが特に好ましい。このようなポリオールの好ましい分子量は、ポリスチレン換算数平均分子量で通常50～15,000であり、特に好ましくは1,000～8,000である。

【0021】また、(B)成分のポリイソシアネートとしては、例えば2,4-トリレンジイソシアネート、2,6-トリレンジイソシアネート、1,3-キシリレンジイソシアネート、1,4-キシリレンジイソシアネート、1,5-ナフタレンジイソシアネート、m-フェニレンジイソシアネート、p-フェニレンジイソシアネート、3,3'-ジメチル-4,4'-ジフェニルメタンジイソシアネート、4,4'-ジフェニルメタンジイソシアネート、3,3'-ジメチルフェニレンジイソシアネート、4,4'-ビフェニレンジイソシアネート、1,6-ヘキサンジイソシアネート、イソフォロンジイソシアネート、メチレンビス(4-シクロヘキシルイソシアネート)、2,2,4-トリメチルヘキサメチレンジイソシアネート、ビス(2-イソシアネートエチル)フマレート、6-イソプロピル-1,3-フェニルジイソシアネート、4-ジフェニルプロパンジイソシアネート、水添ジフェニルメタンジイソシアネート、水添キシリレンジイソシアネート、テトラメチルキシリレンジイソシアネート、リジンイソシアネート等が挙げられる。これらのポリイソシアネート化合物は1種または2種以上を併用してもよい。

【0022】さらに、(C)成分の水酸基含有(メタ)アクリレートとしては、下記式(2)

【0023】

【化3】



【0024】(式中、R¹ およびR² は前記と同じ意味を有する。)で表わされる(メタ)アクリレート等が挙げられる。

【0025】本発明で用いるウレタン(メタ)アクリレートを製造するに際して、ポリオール(A)、ポリイソシアネート(B)および水酸基含有(メタ)アクリレート(C)のそれぞれの使用割合は、ポリオールに含まれる水酸基1当量に対してポリイソシアネートに含まれるイソシアネート基が1.1～3当量、水酸基含有(メ

タ)アクリレートの水酸基が0.1～1.5当量となるようにするのが好ましい。上記3成分の反応においては、通常、ナフテン酸銅、ナフテン酸コバルト、ナフテン酸亜鉛、ジラウリル酸ジ-n-ブチル錫、トリエチルアミン、トリエチレンジアミン-2-メチルトリエチレンアミン等のウレタン化触媒が、反応試剤の総量に対して0.01～1重量%の量で用いられる。なお、反応温度は通常10～90℃、特に30～80℃で行うのが好ましい。

10 【0026】このようにして得られるウレタン(メタ)アクリレートは、前記式(1)で表される分子末端を有する。式(1)中、R¹ で示される有機基としては、例えばメチル基、エチル基等のアルキル基；メトキシ基、エトキシ基等のアルコキシ基などが挙げられる。R² としては、特に水素原子が好ましい。

【0027】また、ウレタン(メタ)アクリレートの好ましい数平均分子量は100～20,000であり、特に500～15,000であるのが好ましい。ウレタン(メタ)アクリレートの数平均分子量が100未満であると、得られる樹脂組成物が凝固しやすくなり、逆に数平均分子量が20,000を越えると組成物の粘度が高くなり取り扱いにくくなる傾向がある。

【0028】ウレタン(メタ)アクリレートは、全樹脂組成物中に10～90重量%、特に20～80重量%配合するのが好ましい。特に光ファイバ用被覆材として用いる場合には、塗工性、硬化させた後の被覆材料の柔軟性及び長期信頼性を維持するために、組成物中に20～80重量%配合するのが好ましい。

【0029】本発明の液状硬化性樹脂組成物には、分子中に1つの重合性ビニル基を有する重合性単官能ビニルモノマーや、分子中に複数の重合性ビニル基を有する重合性多官能ビニルモノマーなどの重合性ビニルモノマーを加えることができる。

【0030】このうち、重合性単官能ビニルモノマーとしては、例えばN-ビニルピロリドン、N-ビニルカプロラクタム、ビニルイミダゾール、ビニルピリジン等のビニルモノマー；イソボルニル(メタ)アクリレート、ボルニル(メタ)アクリレート、トリシクロデカニル(メタ)アクリレート、ジシクロペンタニル(メタ)アクリレート、ジシクロペンテニル(メタ)アクリレート、シクロヘキシル(メタ)アクリレート等の脂環式構造含有(メタ)アクリレート、ベンジル(メタ)アクリレート、4-ブチルシクロヘキシル(メタ)アクリレート、アクリロイルモルホリン、2-ヒドロキシエチル(メタ)アクリレート、2-ヒドロキシプロピル(メタ)アクリレート、2-ヒドロキシブチル(メタ)アクリレート、メチル(メタ)アクリレート、エチル(メタ)アクリレート、プロピル(メタ)アクリレート、イソプロピル(メタ)アクリレート、ブチル(メタ)アクリレート、アミル(メタ)アクリレート、イソブチル

(メタ) アクリレート、*t*-ブチル(メタ) アクリレート、ベンチル(メタ) アクリレート、イソアミル(メタ) アクリレート、ヘキシル(メタ) アクリレート、ヘブチル(メタ) アクリレート、オクチル(メタ) アクリレート、イソオクチル(メタ) アクリレート、2-エチルヘキシル(メタ) アクリレート、ノニル(メタ) アクリレート、デシル(メタ) アクリレート、イソデシル(メタ) アクリレート、ウンデシル(メタ) アクリレート、ドデシル(メタ) アクリレート、ラウリル(メタ) アクリレート、ステアリル(メタ) アクリレート、イソステアリル(メタ) アクリレート、テトラヒドロフルフリル(メタ) アクリレート、ブトキシエチル(メタ) アクリレート、エトキシジエチレングリコール(メタ) アクリレート、ベンジル(メタ) アクリレート、フェノキシエチル(メタ) アクリレート、ポリエチレングリコールモノ(メタ) アクリレート、ポリプロピレングリコールモノ(メタ) アクリレート、メトキシエチレングリコール(メタ) アクリレート、エトキシエチル(メタ) アクリレート、メトキシポリエチレングリコール(メタ) アクリレート、メトキシポリプロピレングリコール(メタ) アクリレート、ジアセトン(メタ) アクリルアミド、イソブトキシメチル(メタ) アクリルアミド、*N*、*N*-ジメチル(メタ) アクリルアミド、*t*-オクチル(メタ) アクリルアミド、ジメチルアミノエチル(メタ) アクリレート、ジエチルアミノエチル(メタ) アクリレート、7-アミノ-3, 7-ジメチルオクチル(メタ) アクリレート、*N*、*N*-ジエチル(メタ) アクリル*

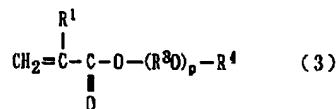
10

20

*アミド、*N*、*N*-ジメチルアミノプロピル(メタ) アクリルアミド、ヒドロキシブチルビエーテル、ラウリルビニルエーテル、セチルビニルエーテル、2-エチルヘキシルビニルエーテルおよび下記式(3)~(5)

【0031】

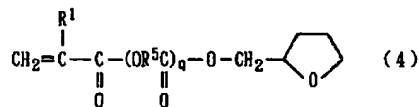
【化4】



【0032】(式中、 R^1 は水素原子またはメチル基を示し、 R^2 は炭素数2~6、好ましくは2~4のアルキレン基を示し、 R^4 は水素原子または炭素数1~12もしくは芳香環を有する有機基を示し、 p は0~12、好ましくは1~8の数を示す)

【0033】

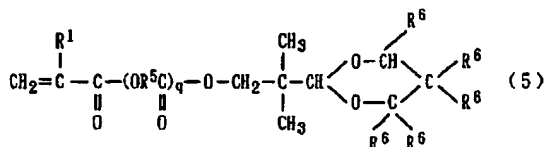
【化5】



【0034】(式中、 R^1 は前記と同じ意味を有し、 R^5 は炭素数2~8、好ましくは2~5のアルキレン基を示し、 q は1~8、好ましくは1~4の数を示す)

【0035】

【化6】



【0036】(式中、 R^1 、 R^5 および q は前記と同じ意味を有し、 R^6 は水素原子またはメチル基を示す)で表されるアクリレートモノマー等が挙げられる。

【0037】重合性単官能ビニルモノマーの市販品としては、例えばアロニックス M102、M110、M111、M113、M117(以上、東亜合成(株)製)、LA、IBXA、ビスコート #190、#192、#2000(以上、大阪有機化学工業(株)製)、ライトアクリレート EC-A、PO-A、NP-4EA、NP-8EA、M-600A、HOA-MPL(以上、共栄社化学(株)製)、KAYARAD TC110S、R629、R644(以上、日本化薬(株)製)等が挙げられる。

【0038】また、重合性多官能ビニルモノマーとしては、例えばトリメチロールプロパントリ(メタ)アクリレート、ペンタエリスリトールトリ(メタ)アクリレート、エチレングリコールジ(メタ)アクリレート、テトラエチレングリコールジ(メタ)アクリレート、ポリエ

40

50

チレングリコールジ(メタ)アクリレート、1, 4-ブタンジオールジ(メタ)アクリレート、1, 6-ヘキサンジオールジ(メタ)アクリレート、ネオペンチルグリコールジ(メタ)アクリレート、トリメチロールプロパントリオキシエチル(メタ)アクリレート、トリス(2-ヒドロキシエチル)イソシアヌレートトリ(メタ)アクリレート、トリス(2-ヒドロキシエチル)イソシアヌレートジ(メタ)アクリレート、ビス(ヒドロキシメチル)トリシクロデカンジ(メタ)アクリレート、ビスフェノールAのエチレンオキサイドまたはプロピレンオキサイドの付加体であるジオールのジ(メタ)アクリレート、水添ビスフェノールAのエチレンオキサイドまたはプロピレンオキサイドの付加体であるジオールのジ(メタ)アクリレート、ビスフェノールAのジグリシジルエーテルに(メタ)アクリレートを付加させたエポキシ(メタ)アクリレート、ポリオキシアルキレン化ビスフェノールAのジアクリレート、トリエチレングリコールジビニルエーテル等のアクリレート化合物が挙げられ

る。

【0039】重合性多官能ビニルモノマーの市販品としては、例えばユビマーUV SA1002、SA2007（以上、三菱化学（株）製）、ビスコート #195、#230、#215、#260、#335HP、#295、#300、#700（大阪有機化学工業（株）製）、ライトアクリレート 4EG-A、9EG-A、NP-A、DCP-A、BP-4EA、BP-4PA、PE-3A、PE-4A、DPE-6A（以上、共栄社化学（株）製）、KAYARAD R-604、DPC

A-20、-30、-60、-120、HX-620、D-310、D-330（以上、日本化薬（株）製）、アロニックス M-208、M-210、M-215、M-220、M-240、M-305、M-309、M-315、M-325（以上、東亜合成（株）製）等が挙げられる。

【0040】これらの重合性ビニルモノマーは、全樹脂組成物中に10～70重量%、特に15～60重量%配合するのが好ましい。10重量%未満では、組成物の粘度が高くなりすぎて塗工性が悪くなり、70重量%を超えると硬化収縮率が高く、また十分な靱性を硬化物に付与することができない場合があるので好ましくない。

【0041】本発明の液状硬化性樹脂組成物は、熱および/または放射線によって硬化される。ここで放射線とは、赤外線、可視光線、紫外線、X線、電子線、α線、β線、γ線等をいう。本発明の液状硬化性樹脂組成物には、重合開始剤を加えることができ、この重合開始剤としては、熱重合開始剤または光重合開始剤を用いることができる。

【0042】そして、本発明の液状硬化性樹脂組成物を熱硬化させる場合には、通常、過酸化物、アゾ化合物等の熱重合開始剤が用いられる。具体的には、例えばベンゾイルパーオキシサイド、*t*-ブチルパーオキシベンゾエート、アゾビスイソブチロニトリル等が挙げられる。

【0043】また、本発明の液状硬化性樹脂組成物を放射線によって硬化させる場合には、光重合開始剤を用い、必要に応じて、さらに光増感剤を添加する。ここで、光重合開始剤としては、例えば1-ヒドロキシシクロヘキシルフェニルケトン、2,2-ジメトキシ-2-フェニルアセトフェノン、キサントン、フルオレノン、ベンズアルデヒド、フルオレン、アントラキノン、トリフェニルアミン、カルバゾール、3-メチルアセトフェノン、4-クロロベンゾフェノン、4,4'-ジメトキシベンゾフェノン、4,4'-ジアミノベンゾフェノン、ミヒラーケトン、ベンゾインプロピルエーテル、ベンゾインエチルエーテル、ベンジルジメチルケタール、1-(4-イソプロピルフェニル)-2-ヒドロキシ-2-メチルプロパン-1-オン、2-ヒドロキシ-2-メチル-1-フェニルプロパン-1-オン、チオキサントン、ジエチルチオキサントン、2-イソプロピルチオ

キサントン、2-クロロチオキサントン、2-メチル-1-[4-(メチルチオ)フェニル]-2-モルホリノプロパン-1-オン、2,4,6-トリメチルベンゾイルジフェニルフォスフィンオキシサイド、ビス-(2,6-ジメトキシベンゾイル)-2,4,4-トリメチルベンチルフォスフィンオキシド等が挙げられる。光重合開始剤の市販品としては、例えばIRGACURE184、369、651、500、907、CGI1700、CGI1750、CGI11850、CG24-61（以上、チバスペシャルティケミカルズ（株）製）、LucirinLR8728（BASF製）、Darocur1116、1173（以上、メルク製）、ユベクリルP36（UCB製）等が挙げられる。

【0044】また、光増感剤としては、例えばトリエチルアミン、ジエチルアミン、N-メチルジエタノールアミン、エタノールアミン、4-ジメチルアミノ安息香酸、4-ジメチルアミノ安息香酸メチル、4-ジメチルアミノ安息香酸エチル、4-ジメチルアミノ安息香酸イソアミル等が挙げられ、市販品としては、例えばユベクリルP102、103、104、105（以上、UCB製）等が挙げられる。

【0045】本発明の液状硬化性樹脂組成物を熱および放射線を併用して硬化させる場合には、前記熱重合開始剤と光重合開始剤を併用することもできる。重合開始剤は、全樹脂組成物中に0.1～10重量%、特に0.5～7重量%配合するのが好ましい。

【0046】本発明の液状硬化性樹脂組成物には、前記の成分以外に、必要に応じて本発明の液状硬化性樹脂組成物の特性を損なわない範囲で硬化性の他のオリゴマーまたはポリマーを配合することができる。硬化性の他のオリゴマーまたはポリマーとしては、例えばポリエステル（メタ）アクリレート、エポキシ（メタ）アクリレート、ポリアミド（メタ）アクリレート、（メタ）アクリロイルオキシ基を有するシロキサンポリマー、グリシジルメタアクリレートとそのほかの重合性モノマーとの共重合体と（メタ）アクリル酸を反応させて得られる反応性ポリマー等が挙げられる。

【0047】また、本発明の液状硬化性樹脂組成物には、光ファイバの伝送損失の原因となる水素ガスの発生を抑えるためにアミンを併用することが可能である。このようなアミンとしては、例えばジアリルアミン、ジイソプロピルアミン、ジエチルアミン、ジエチルヘキシルアミン等が挙げられる。

【0048】また、上記成分以外に各種添加剤、例えば酸化防止剤、紫外線吸収剤、光安定剤、シランカップリング剤、塗面改良剤、熱重合禁止剤、レベリング剤、界面活性剤、着色剤、保存安定剤、可塑剤、滑剤、溶媒、フィラー、老化防止剤、濡れ性改良剤等を必要に応じて配合することができる。ここで、酸化防止剤としては、例えばIrganox1010、1035、1076、

1222 (以上、チバスペシャルティーケミカルズ (株) 製)、Antigene P、3C、FR、GA-80 (住友化学工業 (株) 製) 等が挙げられ; 紫外線吸収剤としては、例えばTinuvin P、234、320、326、327、328、329、213 (以上、チバスペシャルティーケミカルズ (株) 製)、Sesorb102、103、110、501、202、712、704 (以上、シプロ化成 (株) 製) 等が挙げられ; 光安定剤としては、例えばTinuvin 292、144、622LD (以上、チバスペシャルティーケミカルズ (株) 製)、サノールLS770 (三共 (株) 製)、Sumisorb TM-061 (住友化学工業 (株) 製) 等が挙げられ、シランカップリング剤としては、例えばγ-アミノプロピルトリエトキシシラン、γ-メルカプトプロピルトリエトキシシラン、γ-メタアクリロキシプロピルトリエトキシシラン、市販品として、SH6062、6030 (以上、東レ・ダウコーニング・シリコン (株) 製)、KBE903、603、403 (以上、信越化学工業 (株) 製) 等が挙げられ; 塗面改良剤としては、例えばジメチルシロキサンポリエーテル等のシリコン添加剤が挙げられ、市販品としてはDC-57、DC-190 (以上、ダウコーニング製)、SH-28PA、SH-29PA、SH-30PA、SH-190 (以上、東レ・ダウコーニング・シリコン (株) 製)、KF351、KF352、KF353、KF354 (以上、信越化学工業 (株) 製)、L-700、L-7002、L-7500、FK-024-90 (以上、日本ユニカー (株) 製) 等が挙げられる。

【0049】本発明の液状硬化性樹脂組成物の粘度は、通常200~20,000cp/25℃、特に2,000~15,000cp/25℃が好ましい。本発明の液状硬化性樹脂組成物を重合させて得られる硬化物は、特に光ファイバ素線、光ファイバテープ等の被覆材料として好適である。

【0050】

【実施例】以下に本発明を実施例により具体的に説明するが、本発明はこれら実施例に限定されるものではない。

【0051】ウレタン (メタ) アクリレートの合成例1 攪拌機を備えた反応容器にトリレンジイソシアネート12.5重量%、ジラウリル酸ジ-n-ブチル錫0.08重量%、2,6-ジ-*t*-ブチル-p-クレゾール0.02重量%を仕込み、5~10℃に冷却した。攪拌しながら温度が30℃以下に保たれるように水酸基含有アクリレート (式(2)において、R¹、R²ともに水素原子のもの) 15.9重量%を滴下した。滴下終了後、30℃で1時間反応させた。次に、数平均分子量2,000のポリテトラメチレングリコール71.5重量%を加え、50~70℃で2時間反応を続け、残留イソシアネ

ートが0.1重量%以下になった時を反応終了とした。この手法により得られたウレタンアクリレートをUA-1とした。

【0052】ウレタン (メタ) アクリレートの合成例2 攪拌機を備えた反応容器にトリレンジイソシアネート9.2重量%、ジラウリル酸ジ-n-ブチル錫0.08重量%、2,6-ジ-*t*-ブチル-p-クレゾール0.02重量%を仕込み、5~10℃に冷却した。攪拌しながら温度が30℃以下に保たれるように水酸基含有アクリレート (式(2)において、R¹、R²ともに水素原子のもの) 11.7重量%を滴下した。滴下終了後、30℃で1時間反応させた。次に、数平均分子量3,000のポリテトラメチレングリコール79.0重量%を加え、50~70℃で2時間反応を続け、残留イソシアネートが0.1重量%以下になった時を反応終了とした。この手法により得られたウレタンアクリレートをUA-2とした。

【0053】ウレタン (メタ) アクリレートの比較例1 攪拌機を備えた反応容器にトリレンジイソシアネート13.5重量%、ジラウリル酸ジ-n-ブチル錫0.08重量%、2,6-ジ-*t*-ブチル-p-クレゾール0.02重量%を仕込み、5~10℃に冷却した。攪拌しながら温度が30℃以下に保たれるように2-ヒドロキシエチルアクリレート9.0重量%を滴下した。滴下終了後、30℃で1時間反応させた。次に、数平均分子量2,000のポリテトラメチレングリコール77.4重量%を加え、50~70℃で2時間反応を続け、残留イソシアネートが0.1重量%以下になった時を反応終了とした。この手法により得られたウレタンアクリレートをUA-3とした。

【0054】ウレタン (メタ) アクリレートの比較例2 攪拌機を備えた反応容器にトリレンジイソシアネート13.3重量%、ジラウリル酸ジ-n-ブチル錫0.08重量%、2,6-ジ-*t*-ブチル-p-クレゾール0.02重量%を仕込み、5~10℃に冷却した。攪拌しながら温度が30℃以下に保たれるように2-ヒドロキシプロピルアクリレート10.0重量%を滴下した。滴下終了後、30℃で1時間反応させた。次に、数平均分子量2,000のポリテトラメチレングリコール76.6重量%を加え、50~70℃で2時間反応を続け、残留イソシアネートが0.1重量%以下になった時を反応終了とした。この手法により得られたウレタンアクリレートをUA-4とした。

【0055】ウレタン (メタ) アクリレートの比較例3 攪拌機を備えた反応容器にトリレンジイソシアネート9.7重量%、ジラウリル酸ジ-n-ブチル錫0.08重量%、2,6-ジ-*t*-ブチル-p-クレゾール0.02重量%を仕込み、5~10℃に冷却した。攪拌しながら温度が30℃以下に保たれるように2-ヒドロキシエチルアクリレート6.5重量%を滴下した。滴下終了

後、30℃で1時間反応させた。次に、数平均分子量3,000のポリテトラメチレングリコール83.7重量%を加え、50～70℃で2時間反応を続け、残留イソシアネートが0.1重量%以下になった時を反応終了とした。この手法により得られたウレタンアクリレートをUA-5とした。

【0056】ウレタン（メタ）アクリレートの比較例4 攪拌機を備えた反応容器にイソホロンジイソシアネート44.5重量%、ジラウリル酸ジ-n-ブチル錫0.08重量%、2,6-ジ-t-ブチル-p-クレゾール0.02重量%を仕込み、5～10℃に冷却した。攪拌しながら温度が30℃以下に保たれるように2-ヒドロキシエチルアクリレート34.1重量%を滴下した。滴下終了後、30℃で1時間反応させた。次に、数平均分子量400のポリオキシエチレンビスフェノールAエーテル（商品名：ユニオールDA400（日本油脂社製））21.3重量%を加え、50～70℃で4時間反応を続け、残留イソシアネートが0.1重量%以下になった時を反応終了とした。この手法により得られたウレタンアクリレートをUA-6とした。

【0057】実施例1～3、比較例1～4

表1に示す組成の各成分を攪拌機を備えた反応容器に仕込み、温度50～70℃に制御しながら3時間攪拌し、液状硬化性樹脂組成物を得た。

*

	実施例1	実施例2	実施例3	比較例1	比較例2	比較例3	比較例4
(ウレタン（メタ）アクリレート)							
UA-1	30.0		30.0				
UA-2		65.8					
UA-3				30.0			30.0
UA-4					30.0		
UA-5						65.8	
UA-6			26.0				26.0
(重合性ビニルモノマー)							
N-ビニルカプロラクタム	10.0	5.6	10.0	10.0	10.0	5.6	10.0
イソボルニルアクリレート		13.1	13.0			13.1	13.0
トリメチロールプロパントリアクリレート	6.0			6.0	6.0		
ノルフェノールポリエチレングリコールアクリレート	22.0			22.0	22.0		
トリシクロデカンジメタノールジアクリレート		12.7				12.7	
ビスフェノールAジグリシジルジアクリレート	30.0			30.0	30.0		
光硬化性ビスフェノールAジアクリレート（光重合開始剤）			20.0				20.0
1-ヒドロキシシクロヘキシルフェニルエーテル		2.8				2.8	
2,4,6-トリメチルベンゾイルジフェニルフォスフィンオキサイド	1.0		1.0	1.0	1.0		1.0
2-メチル-1-[4-(メチルチオ)フェニル]-2-メルホリノ-プロパン-1-オン	1.0			1.0	1.0		
液状安定性 (10℃保存下での結晶発生までの時間)	120時間以上	15時間	120時間以上	5時間	7時間	5時間	5時間
硬化物の機械的特性（ヤング率（kg/mm ² ））	32	4.0	95	30	27	3.0	89

【0062】

【発明の効果】本発明によれば、従来の液状硬化性樹脂組成物を重合して得られる硬化物の機械的特性を損ねることなく、液状保存安定性に著しく優れた液状硬化性樹脂組成物を提供することができる。本発明の液状硬化性樹脂組成物は、光ファイバ用被覆材、接着剤等として適用でき、特に液状での長期安定性が求められる、光ファ

*【0058】試験例

上記の例で示した液状硬化性樹脂組成物を、以下のような方法で硬化させて試験片を作製し、下記の如く評価を行った。この結果を表1に示した。

【0059】1. 液状安定性評価：20mlのバイアル瓶に液状硬化性樹脂組成物を10g入れ、10℃にて一定時間静置させ、液状安定性を評価した。一定時間後、バイアル瓶より少量の樹脂液をスライドガラス上に取り出し、偏光顕微鏡を用いて液中で結晶物の有無を観察した。表中には、結晶物が観察されるまでの時間を示した。

【0060】2. 硬化物の機械的特性評価（弾性率の測定）：200ミクロン厚用のアプリケーターバーを用いてガラス板上に液状硬化性樹脂組成物を塗布した。これを空気下で500mJ/cm²のエネルギーの紫外線を照射した。硬化したフィルムをガラス板から剥がした後、室温23℃、相対湿度50%雰囲気下で12時間以上状態調節し、試験片とした。JIS K7113に従って、23℃における引張弾性率を測定した。ただし、引張速度は1mm/minであり、2.5%歪みでの引張応力より引張弾性率を算出した。

【0061】

【表1】

イバ用被覆材として好適である。

【0063】以下に本発明の好ましい態様を列挙する。

1) 成分(A)が、ポリテトラエチレングリコールを含有する請求項1記載の液状硬化性樹脂組成物。

2) ウレタン（メタ）アクリレートを全樹脂組成物中に20～80重量%を含有する請求項1記載の液状硬化性樹脂組成物。

3) 重合性ビニルモノマーを全樹脂組成物中に15～60重量%含有する請求項1記載の液状硬化性樹脂組成物。 *

フロントページの続き

(72)発明者 小宮 全

東京都中央区築地二丁目11番24号 ジェイ
エスアール株式会社内

(72)発明者 宇加地 孝志

東京都中央区築地二丁目11番24号 ジェイ
エスアール株式会社内

Fターム(参考) 4J027 AA01 AB03 AC03 AC04 AC06

AD02 AE01 AE02 AF05 AG03

AG04 AG09 AG12 AG23 AG24

AG27 AJ01 AJ06 AJ08 AJ09

BA02 BA04 BA07 BA08 BA10

BA11 BA12 BA13 BA14 BA15

BA19 BA20 BA24 BA26 CB03

CB09 CB10 CC02 CC04 CC05

CC06 CC08 CD03

4J100 AL08P BA02P BA39P BC43P

CA01 CA03 HA53 JA03 JA35